

福島原発構造材料の長期健全性評価

Evaluation of long term soundness for construction materials in Fukushima Daiich
Nuclear power station

本岡 隆文¹⁾

Takafumi MOTOOKA

¹⁾ 日本原子力研究開発機構

(概要) これまでに、密閉条件にて、1~5000 Gy/h の外部 γ 線照射条件で、希釈人工海水での炭素鋼の腐食速度と吸収線量率の関係を明らかにした。本研究では、大気開放条件で、希釈人工海水中での炭素鋼の腐食速度と吸収線量率の関係を検討するとともに、試験液の定量分析とさびの同定結果から放射線環境での腐食機構を考察した。

キーワード : 人工海水、炭素鋼、ガンマ線、さび、吸収線量率

1. 目的

これまでに、密閉環境の1~5000 Gy/h の外部 γ 線照射により、希釈人工海水での炭素鋼の腐食速度と吸収線量率の関係を腐食試験で調査し、100 Gy/h 以上で腐食加速の兆候が見られること等を明らかにした¹⁾。本研究では、大気開放条件で、希釈人工海水中での炭素鋼の腐食速度と吸収線量率の関係を検討するとともに、試験液の定量分析とさびの同定結果から放射線環境での腐食機構を考察する。

2. 実施方法

試験片は一般構造用圧延鋼材 SS400 から切出した平板 (20L×8W×4t mm, 表面積 5.4cm²) である。試験液は人工海水アクアマリンを純水で希釈して塩化物イオン濃度 100 ppm とした希釈人工海水である。以降 1/200ASW と呼称する。室温 (15~23℃) で、試験液と試験片が入ったガラス瓶に Co-60 外部線源の γ 線を約1週間 (160 h) 照射した。脱さび後の試験片の重量測定の結果から腐食速度を算出した。試験後、ラマン分光法等でさびを同定、pH、導電率 (CD)、溶存酸素 (DO) 濃度、過酸化水素 (H₂O₂) 濃度を測定した。また、 γ 線照射時の Fe イオンの価数変化挙動を溶液分析により調査した。試験液には、Fe²⁺の水溶液 (0.01mol/L FeSO₄) を用い、 γ 線照射時の Fe²⁺濃度をフェナントロリン吸光光度法により定量分析した。

3. 結果及び考察、今後の展開等

3.1 腐食速度と吸収線量率の関係

1/200ASW での SS400 炭素鋼の腐食速度と吸収線量率及び吸収線量の関係を Fig. 1 に示す。吸収線量率増大により腐食速度は増大した。非照射 (0 Gy/h) で腐食速度は約 0.1 mm/y、250 Gy/h で 0.15 mm/y を超えた。非照射下の腐食速度に比べ γ 線照射下の腐食速度にばらつきが大きかった。この原因は不明であるが、ブラッシングによる腐食生成物除去後の残存量が高線量率で少なかったことから、ばらつきの一因はさびの性状と考えられる。

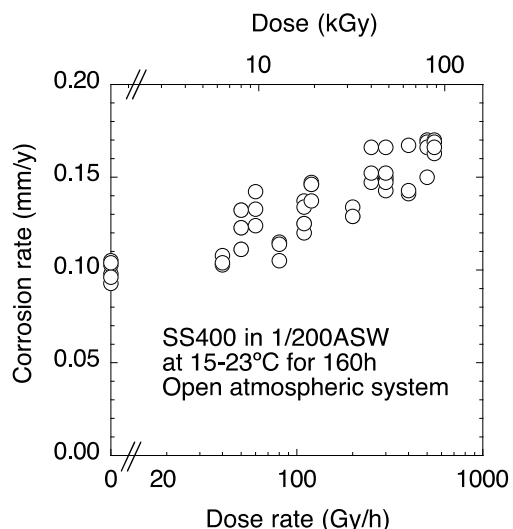


Fig. 1 1/200ASW での炭素鋼の腐食速度と吸収線量率・吸収線量の関係 (試験 160h)

3.2 さびの同定

吸収線量率 80, 550 Gy/h で生成したさびを試験液から濾過回収し顕微レーザーラマン分光分析装置で測定した。測定結果の一例を Fig. 2 に示す。γ 線照射時の生成さびは、約 230, 295, 410 cm^{-1} の位置にピークがあった。これらのピークはヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) に由来すると推定される²⁾。ブラッシング後の表面さびの X 線回折測定ではマグネタイト (Fe_3O_4) 由来の回折ピークを検出した。

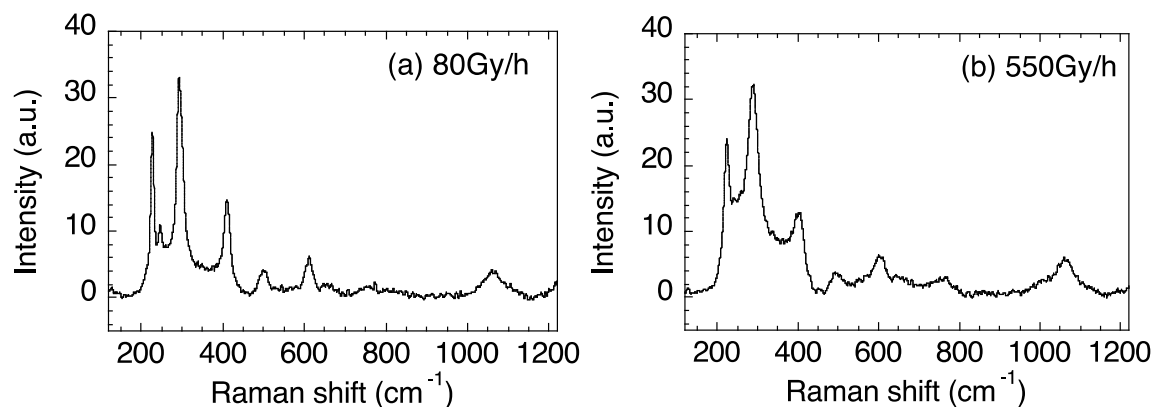


Fig. 2 さびのラマンスペクトル

3.2 試験液の液性

腐食試験後試験液の、pH、導電率 (CD) と DO 濃度と H_2O_2 濃度を Fig. 3 に示す。pH は吸収線量率増大につれ低下、CD は γ 線照射後に上昇し吸収線量率に係わらずほぼ一定であった。DO 濃度は吸収線量率に係わらずほぼ同じであった。水の放射線分解生成物である H_2O_2 の濃度は吸収線量率増大とともに増大した。DO 濃度と腐食速度、 H_2O_2 濃度と腐食速度の相関性を解析評価したところ、 H_2O_2 濃度と腐食速度の相関係数が最大であったことから、大気開放条件では、炭素鋼の腐食に対して水の放射線分解で生成する H_2O_2 の影響が大きいと考えられる。

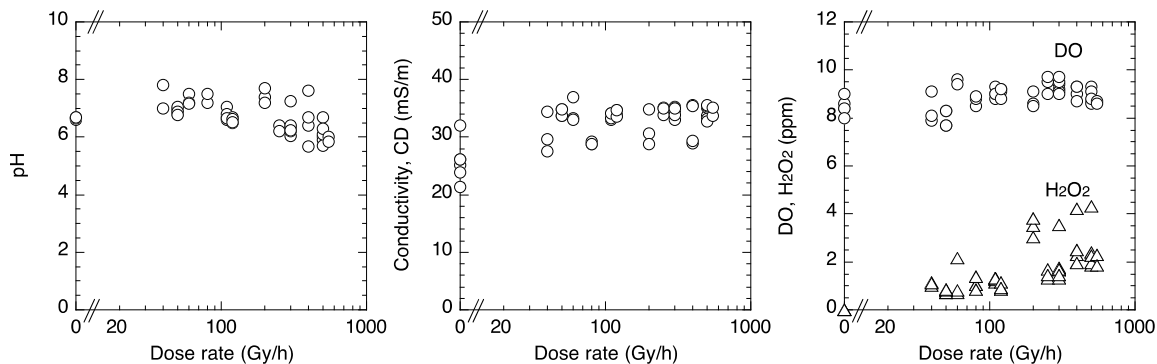


Fig. 3 腐食試験後の試験液の pH, CD, DO と H₂O₂ 濃度

3.3 γ線照射時の Fe イオンの価数変化挙動

0.01mol/L FeSO₄ を試験管に密封して γ 線を照射した際の Fe²⁺濃度の時間変化を Fig. 4 に示す. 吸収線量率が高いと短時間で Fe²⁺濃度はほぼゼロとなった. 目視観察では, 高線量率・長時間照射のサンプルで沈殿物 (さび) 量が多かった. ラマン分光測定では沈殿物は Fe(III) 酸化物と同定されたことから, 水の放射線分解で生ずる酸化性化学種が, Fe²⁺の酸化反応に関与していると考えられる.

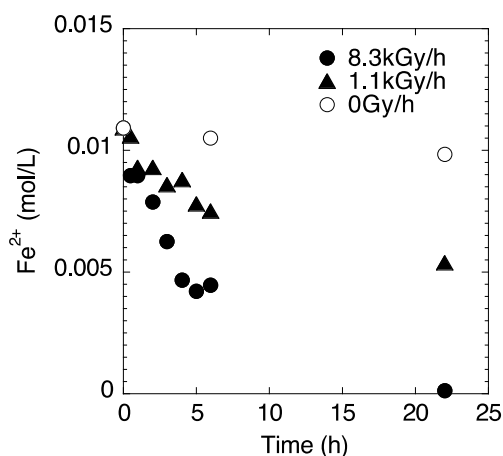


Fig. 4 0.01M FeSO₄ に γ 線を照射した際の Fe²⁺濃度の時間変化

3.4 γ線照射下の炭素鋼の腐食機構

鉄さび生成経路図^{3), 4)}, K. Daub ら⁵⁾の研究成果, γ線照射時の希釈人工海水での SS400 炭素鋼のカソード分極曲線⁵⁾が示唆する γ線照射下の腐食は酸化性化学種の拡散律速であること, 並びに 3.1~3.3 節の結果を考慮して, γ線照射下の炭素鋼の腐食機構を考察した.

下式はさび生成に関わる主反応である. ここで, 記号 $\overset{\gamma}{\text{H}_2\text{O}}$ は放射線分解の生起を示している.

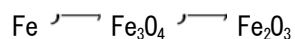
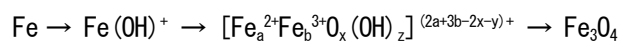
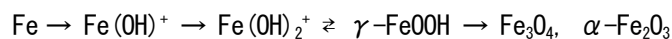
酸化性化学種の生成 水の放射線分解 $\overset{\gamma}{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2, \text{O}_2, \cdot\text{OH}$ etc.

還元性化学種の生成 水の放射線分解 $\overset{\gamma}{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow e_{\text{aq}}^-, \cdot\text{H}, \text{H}_2$ etc.

Fe の溶解 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$

還元 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

さびの生成経路の例



3.5 まとめと今後の展開

Co-60 γ 線源を用いた腐食試験により、大気開放環境で希釈人工海水での炭素鋼の腐食速度と吸収線量率の関係を調査するとともに試験液の定量分析とさびの同定等を行った。その結果、以下のことがわかった。吸収線量率の増大につれて炭素鋼の腐食速度は増大し、その要因は水の放射線分解で生成した過酸化水素である。水の放射線分解で生成する酸化性化学種は炭素鋼のさび形成過程に影響を与えている。

今後、さびの詳細解析を実施して γ 線照射下の炭素鋼の腐食機構を詳細検討したい。

4. 引用(参照)文献等

- 1) 本岡ら, 材料と環境 2015 講演集, A-307 (2015).
- 2) <http://www.fis.unipr.it/phevix/ramandb.php>
- 3) 三沢, 防食技術, 32, 657 (1983).
- 4) J.Kassim et. al., Corros. Sci., 22, 147 (1982).
- 5) K.Daub et al., Electrochimica Acta, 55, 2767 (2010).